

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-320150

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

(51)Int.Cl.

C07D301/16
// B01J 27/02
B01J 27/055
C07B 61/00
C07D303/04

(21)Application number : 03-266898

(71)Applicant : NIPPON PEROXIDE CO LTD

(22)Date of filing : 19.09.1991

(72)Inventor : KAYAMA RYUICHI
IGARASHI HIROSHI
SUZUKI TOSHIO

(30)Priority

Priority number : 02304063

Priority date : 13.11.1990

Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF OLEFIN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an olefin oxide in high selectivity by epoxidizing an olefin with a carboxylic acid and hydrogen peroxide in the presence of an acidic catalyst and a salt without using a solvent.

CONSTITUTION: The compound can be produced by epoxidizing a 6-30C olefin with an oxidizing agent mixture consisting of a carboxylic acid (e.g. acetic acid) and hydrogen peroxide in the presence of an acidic catalyst (e.g. sulfuric acid) and a salt (e.g. sodium sulfate) at 50-90° C. The amount of the salt is 0.5-4.5 equivalent based on the acid catalyst. Olefin oxides, especially α -olefin oxides are useful as raw materials for various surfactants, polymer-modifying agents, etc. Since the epoxidization is carried out in the absence of solvent, the fire hazard and the danger to human body caused by organic solvent can be avoided. There is absolutely no environmental pollution with organic solvent and the produced product has excellent quality.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2968625

[Date of registration]

20.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

20.08.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-320150

(43) 公開日 平成5年(1993)12月3日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| C 0 7 D 301/16 | | | | |
| // B 0 1 J 27/02 | | X 9342-4G | | |
| 27/055 | | X 9342-4G | | |
| C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | | |
| C 0 7 D 303/04 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平3-266898 | (71) 出願人 | 000229586 日本パーオキサイド株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目2番8号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)9月19日 | (72) 発明者 | 香山 隆一 福島県郡山市谷島町2-54 日本パーオキ サイド株式会社郡山工場内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平2-304063 | (72) 発明者 | 五十嵐 浩 福島県郡山市谷島町2-54 日本パーオキ サイド株式会社郡山工場内 |
| (32) 優先日 | 平2(1990)11月13日 | (72) 発明者 | 鈴木 敏夫 福島県郡山市谷島町2-54 日本パーオキ サイド株式会社郡山工場内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54) 【発明の名称】 オレフィンオキシサイドの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 炭素数6～30のオレフィン類を過酸化水素酸化し、対応するオレフィンオキシサイドを選択率良く得る方法において、有機溶剤を用いなくてもよい方法を見出す。

【構成】 オレフィン類を鉍酸等の酸触媒の存在下、カルボン酸と過酸化水素によりエポキシ化するに際し、該酸触媒に対して、0.5～4.5当量の塩類を添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に炭素原子を6～30個有するオレフィン類を、酸性触媒存在下、カルボン酸及び過酸化水素より成る酸化剤混合物によってエポキシ化する工程において、塩類を添加して反応させる事の特徴とするオレフィンオキシサイドの製造方法。

【請求項2】 塩類が、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、および酢酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィンオキシサイド、特に、 α -オレフィンのエポキシドの製造方法に関する。 α -オレフィンオキシサイドは、各種界面活性剤原料、ポリマー改質剤等の用途を持ち、工業的に極めて重要な物質である。

【0002】

【従来の技術】 オレフィン類を有機過酸によって相当するエポキシドに変える事は、かなり以前から知られている。有機過酸としては、古くは、過安息香酸や、過フタル酸等が使用されていたが、これらの方法で工業的にオレフィンオキシサイドを得るには、これらの過酸を合成する工程が必要であり、また、これらの母体酸を回収するには、多大な経費が必要とされた。

【0003】 また、D. Swernらは、過酢酸の酢酸溶液を用いて α -オレフィンオキシサイドの合成を行っているが、(J. Am. Chem. Soc. 68, 1504, (1964)) この方法は、過酢酸溶液を調整するために、高濃度(90%)の過酸化水素を必要とすること、および反応系が均一となるため、反応後多量の水を加え、エポキシドを抽出する必要があること等、工業的に実施するには、大きな問題があった。これらの問題を解決するために、近年においては、鉍酸等の触媒酸の存在下、過酸化水素と酢酸とで、反応中に、その場で過酢酸を発生させながらエポキシ化する、いわゆる“in-situ法”がエポキシ化の主流となって採用されている。

【0004】 このin-situ法は、酢酸等のカルボン酸の使用量が原料オレフィンに対して、50モル%程度の少量で十分反応させる事が出来る点や、簡易な装置で対応出来る点等、様々な利点を持ち、工業的に極めて意義のあるプロセスである。しかしながら、in-situ法の欠点としては、エポキシ環の開裂反応等の副反応が起こりやすいことである。これを防ぐために、反応時には、有機溶剤を使用するのが一般的である。

【0005】 例えば、特開昭57-145866号公報では、ベンゼンを使用し、ドイツ特許1568016号公報では、ベンゼンあるいはトルエンを使用し、また、特開昭51-36448号公報においては、クロロホルム等の塩素系溶剤の使用を提唱している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ベンゼンは、労働安全衛生法で定める特定化学物質であり、その毒性上、取扱には、特別な注意が必要である。トルエンも毒性を有し、また静電気を帯びやすく、トルエンによる火災事故例は、数多く報告されている。特に過酸化水素酸化反応においては、反応によって発生する熱量も多く、かつ酸素ガスが発生する系であるため、火災危険性は高い。

【0007】 また、塩素系溶剤は、それ自体有毒であり、火災の際には、ホスゲン、塩化水素等の毒性ガスを発生する危険性があり、また近年においては、オゾン層破壊の原因として地球環境問題上の汚染物質の中に挙げられるようになってきている。従来、生産性を重視する立場から、これら危険性のある有機溶剤が使用されることが一般的であるが、近年は、労働環境の質的向上や本質的安全性が追求されている。

【0008】 また、用途によっては、溶剤の微量残渣が製品の品質上大きな問題となる事があり、この面からも有機溶剤を全く使用しないエポキシ化方法が望まれている。すなわち、本発明が解決しようとする課題は、有機溶剤の使用なしに、in-situ法エポキシ化反応を選択的に起こす方法を見出すことにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、特に無溶媒条件下において、酸触媒の他に、塩類を添加しておく、副反応が抑えられ反応の選択性を向上させることが出来る事を見出し、本発明を完成した。

【0010】 すなわち、本発明は、分子内に炭素原子を6～30個有するオレフィン類を、酸性触媒の存在下、カルボン酸及び過酸化水素より成る酸化剤混合物によってエポキシ化する工程において、塩類を添加して反応させる事の特徴とする、オレフィンオキシサイドの製造方法である。上記の如く、本発明は、有機溶剤を使用せずに、オレフィンのエポキシ化を行うものであるが、必要がある場合は、適当な溶媒を使用することは、全く支障ない。

【0011】 本発明の対象とするオレフィンとは、 $C_6 \sim C_{30}$ のオレフィンであり、特に、直鎖の末端に二重結合を有する α -オレフィンである。本発明の方法で用いる酸触媒は、in-situ法で一般的に使用されるものが適用されるが、特に、硫酸が良い。

【0012】 カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸が使用可能であるが、特に酢酸が良い。過酸化水素としては、25～75%濃度のものが使用可能であるが、特に、50～70%のものを使用するのが良い。

【0013】 本発明で使用する塩類の酸成分としては、硫酸、炭酸、硝酸、過塩素酸、塩酸等の無機酸類、酢酸、プロピオン酸、酒石酸等の有機酸が挙げられる。

【0014】 また、塩基成分としては、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の無機塩基成分、アミン類等の

有機塩基類が使用できる。

【0015】具体的には、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硝酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、塩化ナトリウム等の無機塩類、酢酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム等の有機酸塩類、ジメチルアミン硫酸等の有機アミン塩等が有効であるが、特に、硫酸ナトリウムが良い。

【0016】また、これらの酸成分、塩基成分を、アルカリ体やフリーの酸の形で反応直前に加え、反応系の中 10
で、塩形成させ使用する事も可能である。

【0017】塩類の使用量は、広範囲で効果的であるが、特に、0.5~4.5更には、1.8~2.2当量(対 触媒酸)が良い。

【0018】反応温度は、一般in-situ法と同様であるが、50~90℃が良く、特に、60~80℃の範囲が良い。

【0019】

【作用】in-situ法において、鉱酸等の強酸の役目は、過酸化水素とカルボン酸とによる過酸の生成の促進にある。従って、単に反応を促進するという立場からのみ考えた場合には、強酸の酸性度が強いほど有利であるということになる。しかしながら、この強酸触媒は、同時にエポキシ環の開裂反応や重合反応の触媒としても働く。故に、この相反する要求をいかに満足していくかに、反 20

応の選択性が掛かってくるわけである。

【0020】本発明における塩類の添加は、過酸形成の触媒性能の低下をあまり起こさせないで、かつ、副反応を抑制する様な酸性度を与える働きを持つものと推定される。以下に、本発明の実施例を示す。

【0021】

【実施例】実施例1~19及び比較例1~6 攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた500ml容の反応フラスコ中に、1.0モルの α -オレフィン、酢酸30.0g(0.5モル)、25%硫酸7.84g(正味1.96g)、及び60%過酸化水素68.03g(1.2モル)を仕込み、70℃、300rpmの条件下で反応させた。12hr後、反応混合物を油相と水相に分離し、油相の一部を取り、ガスクロマトグラフィーで分析し、生成物の濃度を調べ、残存率、収率等を計算した。得られた結果を表1に示す。

【0022】なお表中のジオールとは、エポキシドに水が付加して生成するアルカン-1,2-ジオールであり、その他の副生物の生成率は、100-(オレフィン残存率+エポキシド収率+ジオール生成率)で計算している。また、エポキシ化選択率は、エポキシド収率/(100-オレフィン残存率) \times 100で計算した。

【0023】

【表1】

| No. | α -オレフィン | 添加物及び量 (対 H_2SO_4 当量) | 分 析 結 果 | | | | |
|----------|-----------------|--|-----------------|---------------|-------------------|------------------|-----------------|
| | | | オレフィン 残存率(%) | エポキシ 収率(%) | 1,2-オール 生成率(%) | その他副成物 生成率(%) | エポキシ化 選択率(%) |
| 実施例 1 | 1-ヘキサデセン | Na_2SO_4 3.5 | 16.45 | 79.43 | 0.65 | 3.47 | 95.07 |
| 2 | 1-ヘキサデセン | Na_2SO_4 1.0 | 10.26 | 86.90 | 1.29 | 1.55 | 95.83 |
| 3 | 1-ヘキサデセン | Na_2SO_4 2.0 | 11.92 | 85.52 | 0.88 | 1.70 | 97.09 |
| 4 | 1-ヘキサデセン | NaNO_3 2.0 | 11.58 | 86.34 | 0.87 | 1.21 | 97.65 |
| 5 | 1-ヘキサデセン | NaHSO_4 3.0 | 11.92 | 86.30 | 0.88 | 1.49 | 97.32 |
| 6 | 1-ヘキサデセン | NaOCl 2.0 | 11.99 | 86.17 | 0.85 | 0.99 | 97.91 |
| 7 | 1-オクタデセン | Na_2SO_4 2.0 | 11.38 | 87.94 | 0.00 | 0.68 | 99.23 |
| 8 | 1-テトラデセン | Na_2SO_4 2.0 | 10.02 | 87.29 | 1.02 | 1.67 | 97.01 |
| 9 | 1-ドデセン | Na_2SO_4 2.0 | 9.98 | 87.31 | 1.12 | 1.59 | 96.99 |
| 10 | 1-デセン | Na_2SO_4 2.0 | 9.51 | 87.70 | 1.31 | 1.48 | 96.92 |
| 11 | 1-エイコセン | Na_2SO_4 2.0 | 12.95 | 87.05 | 0.00 | 0.60 | 99.31 |
| 12 | 1-ヘキサデセン | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.0 | 10.05 | 88.17 | 0.85 | 0.93 | 98.02 |
| 13 | 1-ヘキサデセン | $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$ 2.0 | 9.59 | 88.21 | 0.97 | 1.23 | 97.57 |
| 14 | 1-ヘキサデセン | K_2SO_4 2.0 | 10.23 | 87.97 | 0.05 | 1.75 | 98.00 |
| 15 | 1-ヘキサデセン | CH_3COONa 2.0 | 10.05 | 88.14 | 0.88 | 0.93 | 97.99 |
| 16 | 1-ヘキサデセン | CH_3COOK 2.0 | 9.98 | 87.93 | 0.77 | 1.32 | 97.68 |
| 17 | 1-オクテン | Na_2SO_4 2.0 | 16.51 | 82.01 | 0.84 | 0.64 | 98.23 |
| 18 | 1-オクテン | Na_2SO_4 3.0 | 20.05 | 78.94 | 0.76 | 0.25 | 98.74 |
| 19 | 1-ヘキセン | Na_2SO_4 2.0 | 17.62 | 81.02 | 0.66 | 0.70 | 98.35 |
| 比較例 1 | 1-ヘキサデセン | 無し | 7.30 | 76.64 | 4.31 | 19.05 | 82.67 |
| 2 | 1-ヘキサデセン | 脂肪酸*1 1.96g | 11.85 | 58.54 | 12.11 | 17.50 | 66.41 |
| 3 | 1-テトラデセン | 無し | 8.76 | 59.82 | 8.69 | 12.73 | 76.52 |
| 4 | 1-ドデセン | 無し | 7.51 | 67.99 | 10.21 | 14.29 | 73.51 |
| 5 | 1-オクテン | 無し | 26.59 | 2.14 | 24.65 | 46.42 | 2.92 |
| 6 | 1-ヘキセン | 無し | 21.87 | 0.54 | 31.56 | 46.03 | 0.69 |

*1 H_2SO_4 の代わりに使用

【0024】

【発明の効果】本発明の方法に従えば、無溶媒条件下で、選択率良くエポキシ化反応を進めることが出来る。これによって、製造工程における、有機溶剤に起因する火災危険性及び人体への有害性は、本質的に解決される

ことになる。また、製品中の、有機溶剤からもたらされるコンタミネーションは、皆無であり、品質面でも優れた製品を生産することが可能となる。このように、本発明の持つ工業的意義は大きい。日本パーオキシサイド株式会社